



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑨ EP 0 865 092 B 1

⑩ DE 698 02 597 T 2

⑤ Int. Cl.⁷:
H 01 M 10/40
H 01 M 4/62

- ② Deutsches Aktenzeichen: 698 02 597.0
⑥ Europäisches Aktenzeichen: 98 104 225.2
⑤ Europäischer Anmeldetag: 10. 3. 1998
⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 16. 9. 1998
⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 28. 11. 2001
⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 1. 8. 2002

③ Unionspriorität:

5894197 13. 03. 1997 JP
5896497 13. 03. 1997 JP

⑦ Patentinhaber:

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma,
Osaka, JP

⑦ Vertreter:

HOFFMANN · EITLE, 81925 München

⑧ Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

⑦ Erfinder:

Ishida, Akiko, Moriguchi-shi, Osaka 570, JP; Eda,
Nobuo, Hirakata-shi, Osaka 573-01, JP; Nishimura,
Ken, Moriguchi-shi, Osaka 570, JP; Kitagawa,
Masaki, Katano-shi, Osaka 576, JP; Ogawa,
Masahiko, Takarazuka-shi, Hyogo 665, JP; Sakai,
Tetsuhisa, Moriguchi-shi, Osaka 570, JP

⑤ Lithium Sekundär Polymerbatterie

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 698 02 597 T 2

BEST AVAILABLE COPY

DE 698 02 597 T 2

0 865 092

Hintergrund der Erfindung

09.01.89 128

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Lithium-Polymer-Sekundärbatterie und insbesondere ihre Elektroden.

Die Lithiumbatterie, insbesondere die wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterie, ist intensiv erforscht und vor kurzem als neue Sekundärbatterie mit hoher Spannung und hoher Energiedichte entwickelt worden. In früheren Untersuchungen ist die Lithium-Sekundärbatterie, die Lithiummetall in der negativen Elektrode verwendet, als Batterie mit hoher Energiedichte sehr erwartet worden. Wenn jedoch Lithiummetall in der negativen Elektrode verwendet wird, wird im Verlauf des Ladens und Entladens der Batterie beim Laden entstandenes dendritisches Lithium gezüchtet, was zu einem inneren Kurzschluss oder einem abnormen Temperaturanstieg der Batterie führt. Solche Sicherheitsprobleme sind bisher noch nicht gelöst worden.

Um diese Probleme zu lösen, ist versucht worden, anstelle von Lithiummetall allein eine Legierung aus Lithiummetall mit einem niedrigschmelzenden Metall wie Aluminium, Blei, Indium, Wismut oder Cadmium als negative Elektrode zu verwenden. Wenn das Laden und Entladen wiederholt wird, dringt jedoch Legierungsstaub in das Trennelement ein, sodass ein innerer Kurzschluss entsteht, und die Batterie ist alles andere als praktikabel und die Probleme bleiben ungelöst.

Um die Probleme zu lösen, rückt in letzter Zeit die Lithium-Sekundärbatterie, die Kohlenstoff in der negativen Elektrode und eine Lithium-haltige Übergangsmetallverbindung in der positiven Elektrode verwendet, in den Vordergrund. Da bei diesem Batteriesystem das Laden und Entladen durch Okklusion und Freisetzen von Lithiumionen in den Kohlenstoff in der negativen Elektrode erfolgt, entsteht kein Dendrit durch Laden. Daher hat die Batterie ausgezeichnete Zyklus-Kennlinien und bietet eine sehr hohe Sicherheit.

Bei der vorhandenen Lithium-Sekundärbatterie wird, wie vorstehend erwähnt, Kohlenstoff als aktiver Stoff in der negativen Elektrode verwendet, und das Laden und Entladen werden durch Okklusion und Freisetzen von Lithiumionen in Kohlenstoff bewirkt. Wenn Pulver als aktiver Stoff verwendet wird, gehört neben der Lithiumionen-Okklusions- und Freisetzungskapazität des Kohlenstoffs auch die Füllleistung für das Füllen des begrenzten Rauminhalts der Batterie mit Kohlenstoff zu den notwendigen Bedingungen. Bei der Lithium-Sekundärbatterie wird meistens eine Mischpaste aus Kohlenstoff und Klebstoff auf beide Seiten oder eine Seite der als Stromabnehmer verwendeten dünnen Metallschichten aufgetragen, und die erhaltenen Platten werden getrocknet und zu Elektroden gerollt. Bei den Hochkapazitätsplatten, die eine solche hohe Füllleistung haben, ist es ein technisches Problem, die Ionenleitung in dem begrenzten Spalt, der an der Korngrenze des aktiven Stoffes vorhanden ist, zu beschleunigen. Das heißt, durch Erhalt einer reibungsloseren Ionendiffusion in der negativen Elektrode wird der Innenwiderstand der Elektrode verringert und es wird eine Lithium-Sekundärbatterie mit einer hohen Kapazität auch bei Schnellentladung realisiert.

Weitere Untersuchungen werden auch zu einer Lithium-Sekundärbatterie durchgeführt, die einen Polymerelektrolyten anstelle einer organischen Elektrolytlösung als Elektrolyten verwendet, und diese Batterie ist als Lithium-Sekundärbatterie der nächsten Generation, die sich durch eine geringe Größe, geringes Gewicht und Formfreiheit auszeichnet, zu erwarten. Die Ionenleitfähigkeit des Polymerelektrolyten beträgt jedoch maximal etwa 10^{-4} S/cm, was um zwei Stellen niedriger als die der organischen Elektrolytlösung ist. Um eine ähnliche Leitfähigkeit wie die der organischen Elektrolytlösung zu erhalten, wird daher eine organische Gelelektrolyt-Imprägnierlösung in einem Polymer verwendet. Der Gelelektrolyt wird beispielsweise nach dem folgenden Verfahren hergestellt, das in der japanischen Offenlegungsschrift 5-109310 beschrieben ist. Ein Lösungsmittelgemisch, das aus dem optisch vernetzten Polymer Polyethylenglycoldiacrylat, dem optisch vernetzten Monomer Trimethylolpropan-ethoxalyliertes Triacrylat, dem Elektrolytlösungs-Lösungsmittel Propylencarbonat oder Polyethylenoxid, dem Elektrolytsalz LiCF_3SO_3 und weiteren Stoffen besteht, wird auf eine ebene Platte aufgetragen und mit Elektronenstrahlen bestrahlt, um das Monomer zu polymerisieren und zu härten, sodass eine

transparente und weiche Gelelektrolyt-Schicht erhalten wird. Da die Ionenleitung in dem Gelelektrolyten hauptsächlich über die Elektrolytlösungsphase erfolgt, kann eine hohe Ionenleitfähigkeit von etwa $3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ bei Raumtemperatur erhalten werden.

Die Lithium-Polymer-Sekundärbatterie wird dadurch hergestellt, dass als Ersatz für das beim normalen Batteriesystem verwendete Trennelement ein Polymerelektrolyt mit der positiven und der negativen Elektrode verbunden wird. Bei einer normalen Lithium-Sekundärbatterie, die eine organische Elektrolytlösung verwendet, besteht die positive Elektrode aus aktivem Stoff, einem Leitfähigkeitsmittel und einem Bindemittel und ist mit Elektrolytlösung imprägniert, sodass eine günstige elektrochemische Grenzfläche mit dem aktiven Stoff erhalten wird. Der Gelelektrolyt, der eine feste Form hat, ist jedoch nicht fließfähig und dringt kaum in das Innere der Elektrode ein. Daher wird eine Verbundelektrode, die den Polymerelektrolyten vorbeugend in der Elektrode enthält, ausgebildet, und diese wird mit dem Polymerelektrolyten verbunden, um die Batterie herzustellen.

Der vorstehend beschriebene herkömmliche Gel-Polymerelektrolyt zeichnet sich jedoch dadurch aus, dass er organische Elektrolytlösung enthält, und obwohl der Polymerelektrolyt eine hohe Ionenleitfähigkeit zeigt, hat er hinsichtlich der Eigenschaften noch nicht das Niveau der organischen Elektrolytlösung erreicht. Wenn die Batterie dadurch hergestellt wird, dass dieser Polymerelektrolyt in die Elektrode eingeleitet wird, steigt aufgrund der geringen Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten der Innenwiderstand der Elektrode und die Lade- und Entladekapazität der Batterie nimmt sehr stark ab. Um eine Batterie mit einer hohen Kapazität herzustellen, ist es daher erforderlich, die Ionenleitfähigkeit des Polymerelektrolyten in der Elektrode zu verbessern und eine Batterie mit einem niedrigen Innenwiderstand zu bauen.

Die Erfindung will diese Probleme lösen und eine neue Lithium-Polymer-Sekundärbatterie mit hoher Kapazität vorschlagen.

Kurze Darstellung der Erfindung

Ein Ziel der Erfindung ist es, den Innenwiderstand der Elektrode in der Lithium-Sekundärbatterie zu senken. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, eine hohe Kapazität bei schneller Entladung zu erzielen. Um diese Ziele zu erreichen, sind die Elektrode und der Elektrolyt untersucht worden. Daher besteht die erfindungsgemäße Lithium-Polymer-Sekundärbatterie aus einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode und einem Polymerelektrolyten, wobei mindestens eine der positiven und negativen Elektroden Keramik enthält, die keine Lade- und Entladereaktion der Batterie bewirkt.

Erfindungsgemäß wird durch Einmischen von Keramikeilchen in die positive oder negative Elektrode die Ionenleitfähigkeit erhöht und der Innenwiderstand der Elektrode gesenkt. Durch Kombinieren der positiven und negativen Elektrode der Lithium-Batterie mit dem Polymerelektrolyten wird eine Lithium-Polymer-Sekundärbatterie mit hoher Kapazität insbesondere beim Schnell-Entladen erhalten.

Gleichzeitig wird durch Zufügen von Keramikeilchen zu den Platten die Plattenfestigkeit erhöht, und es kann eine Lithium-Sekundärbatterie mit einer sehr guten Zyklus-Lebensdauer hergestellt werden.

Wie in der japanischen Offenlegungsschrift 8-509100 beschrieben ist, wird der Elektrolyt mit einem anorganischen Füllstoff wie Aluminiumoxid oder silanisiertes rauchendes Siliciumdioxid versetzt, die mechanische Festigkeit der Trennelement-Schicht wird erhöht, und der Elektrolyt-Absorptionsgrad wird erhöht. Die Zusammensetzung unterscheidet sich jedoch von der der vorliegenden Erfindung dahingehend, dass Keramikeilchen in der Elektrode enthalten sind, und die Erfindung unterscheidet sich von der vorliegenden Erfindung, die die Ionenleitfähigkeit erhöhen und den Innenwiderstand der Batterie verringern will, auch im Zweck, in der Wirkungsweise und den Wirkungen.

In der japanischen Offenlegungsschrift 7-235293 wird behauptet, dass die Elektronenleitfähigkeit durch Verwendung eines aktiven Stoffes erhöht wird, der eine Verbindung hat, die hauptsächlich aus Halbmatalen besteht, die als Dotanden zur Gruppe IV-B oder V-B des Periodensystems gehören. Hierbei handelt es sich um eine Umbildung des aktiven Stoffes der negativen Elektrode, und die Erfindung unterscheidet sich in ihrem Zweck und ihren Mitteln von der vorliegenden Erfindung. Außerdem soll die Stabilität des aktiven Stoffes der positiven Elektrode, der Lithiumionen hat, die im geladenen Zustand dedotiert werden, laut der japanischen Offenlegungsschrift 7-153495 durch Zugabe von Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 oder ZnO zur positiven Elektrode oder laut der japanischen Offenlegungsschrift 7-153496 durch Einmischen von BaO , MgO oder CaO in die positive Elektrode erhöht werden, sodass die Kapazitätsverschlechterung im Verlauf der Lade- und Entladezyklen gemindert wird. Es soll nur der aktive Stoff der positiven Elektrode durch Zugabe zur Elektrode stabilisiert werden, was sich radikal vom Wesen, von der Wirkungsweise und dem Zweck der vorliegenden Erfindung unterscheidet, in der Zusatzstoffe zur negativen Elektrode der Lithiumionen-Batterie zugegeben werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 ist eine Längsschnittansicht eines Energieerzeugungselements einer Lithium-Polymer-Sekundärbatterie eines Ausführungsbeispiel der Erfindung.

Fig. 2 ist eine Längsschnittansicht eines Energieerzeugungselements einer Lithium-Polymer-Sekundärbatterie in einem anderen Ausführungsbeispiel der Erfindung.

Fig. 3 ist ein Diagramm, das die Entladekapazität in Abhängigkeit von der Entladestromdichte in einer Lithium-Polymer-Sekundärbatterie zeigt.

Fig. 4 ist ein Diagramm, das die Entladekapazität in Abhängigkeit von der Entladestromdichte in einer Lithium-Polymer-Sekundärbatterie zeigt.

Fig. 5 ist ein Diagramm, das die Entladekapazität in Abhängigkeit vom Anteil der in die positive Elektrode eingemischten Al_2O_3 -Teilchen zeigt.

Fig. 6 ist ein Diagramm, das die Entladekapazität in Abhängigkeit von der Größe der in die positive Elektrode eingemischten Al_2O_3 -Teilchen zeigt.

Fig. 7 ist eine Längsschnittansicht einer Lithiumionen-Sekundärbatterie, die die erfindungsgemäßen Elektroden verwendet.

Fig. 8 ist ein Diagramm, das die Entladungskurve einer Lithium-Sekundärbatterie zeigt.

Fig. 9 ist ein Diagramm, das die Strom-Kapazitäts-Kennlinie einer Lithium-Sekundärbatterie zeigt.

Fig. 10 ist eine Längsschnittansicht eines Energieerzeugungselements einer Lithium-Polymer-Sekundärbatterie eines Beispiels der Erfindung.

Fig. 11 ist ein Diagramm, das die Entladekapazität in Abhängigkeit von der Entladedauer bei einer Lithium-Polymer-Sekundärbatterie zeigt.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Die Erfindung betrifft eine Lithium-Sekundärbatterie, die Elektroden verwendet, die Keramikteilchen in mindestens einer der positiven und negativen Elektroden enthalten. Durch den Keramikanteil in der Elektrode wird die Ionenleitfähigkeit verbessert, sodass eine Lithium-Sekundärbatterie mit einem niedrigen Innenwiderstand erhalten wird. Dadurch wird eine Lithium-Sekundärbatterie erhalten, die das Laden und Entladen mit hoher Geschwindigkeit durchführen kann und eine höhere Kapazität hat.

Es wird mindestens eine Keramik verwendet, die aus der aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO und Na_2O bestehenden Gruppe gewählt wird. Die Keramik wird in Form von Teilchen verwendet, und die Teilchengröße sollte maximal 10 μm betragen. Für den Übergang von Lithiumionen ist der oberflächenporöse Teil der Keramikteilchen, insbesondere das

Porenvolumen, verantwortlich, und durch Verwendung von Keramikteilchen mit einer kleinen Teilchengröße und einer großen Oberfläche wird eine effektivere Ionendiffusionskapazität erreicht.

Der Keramikgehalt beträgt 0,01 bis 20 Masseteile in 100 Masseteilen aktiver Stoff. Durch die Gegenwart von Keramikteilchen wird die Ionenleitfähigkeit der Elektrode verbessert. Dieser Effekt tritt jedoch bereits ab 0,01 Masseteilen auf, und wenn zu viel Keramik in der Elektrode vorhanden ist, verringert sich die Elektrolytmenge als Ionenübergangsstrecke plötzlich, und daher sollte die in die Elektrode einzumischende Keramik maximal ca. 20 Masse-% ausmachen. Am besten sollte sie maximal 10 Masse-% ausmachen, um eine Lithium-Sekundärbatterie mit einer hohen Kapazität zu erhalten.

Die Erfindung betrifft eine Lithium-Sekundärbatterie, die einen Polymerelektrolyten in mindestens einer der positiven und negativen Elektroden enthält. Da der feste Elektrolyt nicht fließfähig ist und somit kaum in die Elektrode eindringt, ist er vorzugsweise in der Elektrode enthalten, sodass eine Verbundelektrode entsteht, die die Ionenleitfähigkeit verbessert.

Der Polymerelektrolyt ist ein Gel-Polymerelektrolyt, der aus einem Polymer und einer organischen Elektrolytlösung, in der Lithiumsalz gelöst ist, besteht. Dadurch wird die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten verbessert.

Außerdem ist Keramik im Polymerelektrolyten enthalten. Dadurch wird die Ionenleitfähigkeit im Polymerelektrolyten verbessert, und es wird eine Lithium-Sekundärbatterie mit einem niedrigeren Innenwiderstand erhalten.

Die Keramik in dem Elektrolyten ist mindestens eine Substanz, die aus der aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO und Na_2O bestehenden Gruppe gewählt wurde.

Die Keramikteilchen sollten eine Teilchengröße von maximal $10\text{ }\mu\text{m}$ haben.

Beispiel 1

Unter Verwendung einer positiven Polymerelektrolyt-Verbundelektrode, in die Al_2O_3 -Teilchen eingemischt waren, wurde eine erfindungsgemäße Lithium-Polymer-Sekundärbatterie hergestellt.

Fig. 1 ist eine Längsschnittansicht einer erfindungsgemäßen Lithium-Polymer-Sekundärbatterie. In der Figur bezeichnet das Bezugssymbol 1 eine negative Lithiummetall-Elektrode und 3 eine positive Verbundelektrode, die einen Polymerelektrolyten mit eingemischten Al_2O_3 -Teilchen enthält. Das Bezugssymbol 2 bezeichnet eine Gel-

Polymerelektrolytschicht und 4 eine aus Aluminium bestehende Stromabnehmerfolie der positiven Elektrode.

Die positive Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 3, in die Al_2O_3 -Teilchen eingemischt sind, wurde wie folgt hergestellt. Zunächst wurden 10 Masseteile Al_2O_3 -Teilchen mit einer Teilchengröße von $0,5\ \mu\text{m}$ zu 20 Masseteilen Polyethylenglycoldiacrylat als Monomer gegeben und miteinander verrührt. Nach Zugabe von 0,5 Masseteilen Wärmepolymerisationsinitiator und 70 Masseteilen nichtwässrige Elektrolytlösung wurde das Gemisch mit einer Kugelmühle gerührt, um eine wärmepolymerisierbare Polymerelektrolyt-Härtungslösung zu erhalten, in der Al_2O_3 -Teilchen gleichmäßig dispergiert waren. Danach wurden 6 Masseteile Acetylschwarz und 50 Masseteile wärmepolymerisierbare Polymerelektrolyt-Härtungslösung in 100 Masseteile aktiven Stoff V_6O_{13} eingespritzt und verknetet. Diese Paste des positiven Elektrodenkits wurde auf eine Aluminiumfolie aufgetragen, die ein Stromabnehmer der positiven Elektrode ist, und durch einstündiges Erwärmen bei $80\ ^\circ\text{C}$ wurde das Monomer polymerisiert und gehärtet, um die positive Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 3 zu erhalten, in die 5 Masseteile Al_2O_3 -Teilchen auf 100 Masseteile aktiver Stoff eingemischt waren.

Danach wurde die Gel-Polymerelektrolytschicht 2 wie folgt hergestellt. Zunächst wurde durch Einmischen und Verrühren von 0,1 Masseteilen optischer Polymerisationsinitiator und 70 Masseteilen nichtwässrige Elektrolytlösung in 20 Masseteile Polyethylenglycoldiacrylat als Monomer eine optisch polymerisierbare Polymerelektrolyt-Härtungslösung erhalten. Diese wurde in einer Dicke von $50\ \mu\text{m}$ aufgetragen und 3 min mit UV-Strahlen mit einer maximalen Ausgangswellenlänge von $365\ \text{nm}$ bestrahlt. Dadurch wurde das Monomer polymerisiert und gehärtet, um eine Gel-Polymerelektrolytschicht 2, die eine nichtwässrige Elektrolytlösung enthält, zu erhalten.

Diese Gel-Polymerelektrolytschicht 2 wurde mit der negativen Lithiummetall-Elektrode 1 und der positiven Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 3 verbunden und laminiert, sodass die erfindungsgemäße knopfartige Lithium-Polymer-Sekundärbatterie entstand.

Hierbei war der Wärmepolymerisationsinitiator Azoisobutyronitril, der optische Polymerisationsinitiator war Benzyl dimethylketal und die nichtwässrige Elektrolytlösung war ein zu gleichen Teilen (Volumenteile, 50 : 50) aus Propylencarbonat und Ethylencarbonat gemischtes Lösungsmittel, in dem 1 Mol/l LiPF_6 als gelösten Stoff gelöst war.

Beispiel 2

Die erfindungsgemäße knopfartige Lithium-Polymer-Sekundärbatterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Teilchengröße der in die positive Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 3 einzumischenden Al_2O_3 -Teilchen auf 0,5 μm und die Zusatzmenge für 100 Masseteile aktiver Stoff auf 5, 10, 20 und 30 Masseteile festgelegt wurde.

Beispiel 3

Die erfindungsgemäße knopfartige Lithium-Polymer-Sekundärbatterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Teilchengröße der in die positive Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 3 einzumischenden Al_2O_3 -Teilchen auf 0,5, 1,0, 10 und 20 μm und die Zusatzmenge für 100 Masseteile aktiver Stoff auf 5 Masseteile festgelegt wurde.

Beispiel 4

Die erfindungsgemäße knopfartige Lithium-Polymer-Sekundärbatterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Al_2O_3 -Teilchen in der Gel-Polymerelektrolytschicht enthalten wären.

Die Gel-Polymerelektrolytschicht, die Al_2O_3 -Teilchen enthielt, wurde wie folgt hergestellt. Zunächst wurden 10 Masseteile Al_2O_3 -Teilchen mit einer Teilchengröße von 0,5 μm zu 20 Masseteilen Polyethylenglycoldiacrylat als Monomer gegeben und miteinander verrührt. Nach Zugabe von 0,1 Masseteilen optischer Polymerisationsinitiator und 70 Masseteilen nichtwässrige Elektrolytlösung wurde das Gemisch mit einer Kugelmühle gerührt, sodass eine optisch polymerisierbare Polymerelektrolyt-Härtungslösung erhalten wurde, in der Al_2O_3 -Teilchen gleichmäßig dispergiert waren. Diese wurde in einer Dicke von 50 μm aufgetragen und 3 min mit UV-Strahlen mit einer maximalen Ausgangswellenlänge von 365 nm bestrahlt. Dadurch wurde das Monomer polymerisiert und gehärtet und es wurde eine Gel-Polymerelektrolytschicht, die eine nichtwässrige Elektrolytlösung und dispergierte Al_2O_3 -Teilchen enthält, erhalten.

Diese Gel-Polymerelektrolytschicht mit dispergierten Al_2O_3 -Teilchen wurde wie in Beispiel 1 mit der negativen Lithiummetall-Elektrode 1 und der positiven Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 3 verbunden und laminiert, um die erfindungsgemäße knopfartige Lithium-Polymer-Sekundärbatterie zu erhalten.

Beispiel 5

Die erfindungsgemäße Lithium-Polymer-Sekundärbatterie wurde unter Verwendung einer negativen Polymerelektrolyt-Verbundelektrode mit eingemischten Al_2O_3 -Teilchen hergestellt.

Fig. 2 zeigt eine Längsschnittansicht einer Lithium-Polymer-Sekundärbatterie in einer anderen Ausführungsform der Erfindung. In der Zeichnung bezeichnet das Bezugssymbol 5 einen Stromabnehmer für die negative Elektrode, auf dem eine negative Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 6 mit eingemischten Al_2O_3 -Teilchen aufgebracht ist. Sie ist mit einem Gel-Polymerelektrolyten 7 laminiert, auf den eine positive Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 8 aufgebracht ist, auf die wiederum ein Stromabnehmer 9 für die positive Elektrode aufgebracht ist.

Die negative Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 6 mit eingemischten Al_2O_3 -Teilchen wurde wie folgt hergestellt. Zunächst wurden zu 20 Masseteilen des Monomers Polyethylenglycoldiacrylat 10 Masseteile Al_2O_3 -Teilchen mit einer Teilchengröße von $0,5\ \mu\text{m}$ zugegeben und miteinander verrührt. Nach weiterer Zugabe von 0,5 Masseteilen Wärmepolymerisationsinitiator und 70 Masseteilen nichtwässrige Elektrolytlösung wurde das Gemisch mit einer Kugelmühle gerührt, sodass eine wärmepolymerisierbare Polymerelektrolyt-Härtungslösung erhalten wurde, in der Al_2O_3 -Teilchen gleichmäßig dispergiert waren. Danach wurden als aktiver Stoff für die negative Elektrode 90 Masseteile Graphitpulver mit einer Teilchengröße von $6\ \mu\text{m}$ mit 10 Masseteilen Polyvinylidenfluorid als Bindemittel gemischt und 50 Masseteile wärmepolymerisierbare Polymerelektrolyt-Härtungslösung wurden eingespritzt und verknetet. Diese Paste des negativen Elektrodenkits wurde auf eine Kupferfolie des Stromabnehmers 5 der negativen Elektrode aufgetragen und bei reduziertem Druck bei $150\ ^\circ\text{C}$ getrocknet und blank gemacht, sodass die negative Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 6 erhalten wurde, in die 5 Masseteile Al_2O_3 -Teilchen auf 100 Masseteile aktiver Stoff eingemischt waren.

Die positive Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 8 wurde wie folgt hergestellt. Zunächst wurden zu 20 Masseteilen des Monomers Polyethylenglycoldiacrylat 0,5 Masseteile Wärmepolymerisationsinitiator und 70 Masseteile nichtwässrige Elektrolytlösung gegeben und miteinander verrührt, sodass eine wärmepolymerisierbare Polymerelektrolyt-Härtungslösung erhalten wurde. Danach wurden in 100 Masseteile LiCoO_2 als aktiver Stoff für die positive Elektrode 3 Masseteile Acetylschwarz und 50 Masseteile wärmepolymerisierbare Polymerelektrolyt-Härtungslösung eingespritzt und verknetet. Diese Paste des positiven Elektrodenkits wurde auf eine Aluminiumfolie des Stromabnehmers 9 der positiven Elektrode aufgebracht, und durch einstündiges Erwärmen bei $80\ ^\circ\text{C}$ wurde das

Monomer polymerisiert und gehärtet, sodass die positive Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 8 erhalten wurde.

Die Gel-Polymerelektrolytschicht 7 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Diese Gel-Polymerelektrolytschicht 7 wurde mit der negativen Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 6 und der positiven Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 8 verbunden und laminiert, um die erfindungsgemäße knopfartige Lithium-Polymer-Sekundärbatterie zu erhalten.

Hierbei war der Wärmepolarisationsinitiator Azoisobutyronitril, der optische Polymerisationsinitiator war Benzylidimethylketal und die nichtwässrige Elektrolytlösung war ein Lösungsmittelgemisch aus 25 Vol.-% Ethylencarbonat und 75 Vol.-% Ethylmethylcarbonat, in dem 1,5 Mol/l LiPF_6 als gelöster Stoff gelöst waren.

Beispiel 6

Die erfindungsgemäße knopfartige Lithium-Polymer-Sekundärbatterie wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Al_2O_3 -Teilchen in der Gel-Polymerelektrolytschicht enthalten waren.

Der Al_2O_3 -Teilchen enthaltende Gel-Polymerelektrolyt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 hergestellt.

Die Al_2O_3 -Teilchen enthaltende Gel-Polymerelektrolytschicht wurde mit der negativen Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 6 und der positiven Polymerelektrolyt-Verbundelektrode 8 verbunden und laminiert, um die erfindungsgemäße knopfartige Lithium-Polymer-Sekundärbatterie zu erhalten.

Beispiel 7

Eine erfindungsgemäße Lithium-Polymer-Sekundärbatterie wurde unter Verwendung der negativen Polymerelektrolyt-Verbundelektrode und der positiven Elektrode mit eingemischten Al_2O_3 -Teilchen hergestellt.

Die erfindungsgemäße knopfartige Lithium-Polymer-Sekundärbatterie wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Al_2O_3 -Teilchen in der positiven Polymerelektrolyt-Verbundelektrode enthalten waren.

Die positive Polymerelektrolyt-Verbundelektrode mit eingemischten Al_2O_3 -Teilchen wurde wie folgt hergestellt. Zunächst wurden zu 20 Masseteilen des Monomers Polyethylenglycoldiacrylat 10 Masseteile Al_2O_3 -Teilchen mit einer Teilchengröße von $0,5 \mu\text{m}$ zugegeben und miteinander verrührt. Nach weiterer Zugabe von 0,5 Masseteilen

Wärmepolymerisationsinitiator und 70 Masseteilen nichtwässrige Elektrolytlösung wurde das Gemisch gerührt, sodass eine wärmepolymerisierbare Polymerelektrolyt-Härtungslösung erhalten wurde. Danach wurden in 100 Masseteile LiCoO_2 als aktiver Stoff für die positive Elektrode 3 Masseteile Acetylschwarz und 50 Masseteile wärmepolymerisierbare Polymerelektrolyt-Härtungslösung eingespritzt und verknetet. Diese Paste des positiven Elektrodenkitts wurde auf eine Aluminiumfolie aufgebracht, und durch einstündiges Erwärmen bei 80°C wurde das Monomer polymerisiert und gehärtet, um die positive Polymerelektrolyt-Verbundelektrode mit eingemischten Al_2O_3 -Teilchen zu erhalten.

Die positive Polymerelektrolyt-Verbundelektrode und die negative Polymerelektrolyt-Verbundelektrode mit dispergierten Al_2O_3 -Teilchen wurde mit der Gel-Polymerelektrolytschicht 7 verbunden und laminiert, um die erfindungsgemäße knopfartige Lithium-Polymer-Sekundärbatterie zu erhalten.

Beispiel 8

Es wurde eine erfindungsgemäße zylindrische Lithiumionen-Sekundärbatterie unter Verwendung einer negativen Elektrode mit eingemischten Al_2O_3 -Teilchen hergestellt.

Fig. 7 zeigt eine Längsschnittansicht einer erfindungsgemäßen zylindrischen Lithiumionen-Sekundärbatterie. In der Zeichnung bezeichnet das Bezugssymbol 11 eine negative Elektrode mit eingemischten Al_2O_3 -Teilchen, die wie folgt hergestellt wurde. Zunächst wurden als aktiver Stoff für die negative Elektrode 90 Masseteile Graphitpulver mit 10 Masseteilen Polyvinylidenfluorid als Bindemittel und N-Methyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel gemischt. In dieses Gemisch wurde ein festgelegte Menge Al_2O_3 -Teilchen mit einer festgelegten Teilchengröße eingemischt und verknetet, sodass eine Paste entstand. Eine festgelegte Menge dieser Verbindung wurde auf beide Seiten einer Kupferfolie als Stromabnehmer der negativen Elektrode aufgetragen. Die so beschichtete Kupferfolie wurde getrocknet, gerollt und auf eine bestimmte Größe geschnitten, sodass eine negative Elektrode 11 für die Lithium-Sekundärbatterie erhalten wurde. Das Bezugssymbol 13 bezeichnet eine positive Elektrode, die wie folgt hergestellt wurde. Zu 100 Masseteilen aktiver Stoff LiCoO_2 der positiven Elektrode wurden 3 Masseteile Acetylschwarz und 9 Masseteile wässrige Polytetrafluorethylen-Dispersion zugegeben und miteinander verknetet, um eine Paste zu erhalten. Diese Paste wurde auf beide Seiten einer Aluminiumfolie als Stromabnehmer der positiven Elektrode aufgetragen. Die so beschichtete Aluminiumfolie wurde getrocknet, gerollt und auf eine bestimmte Größe geschnitten, um eine positive Elektrode 13 für die Lithiumionen-Sekundärbatterie zu erhalten. Das Bezugssymbol 15 bezeichnet ein Trennelement, das aus einer mikroporösen Polyethylenfolie besteht und

zwischen die positive Elektrode 13 und die negative Elektrode 11 geschichtet ist, sodass ein spiralförmige Elektrodengruppe entsteht.

Am oberen und unteren Ende der Elektrodengruppe sind ein oberer Isolator 16 und ein unterer Isolator 17 aus Polypropylen angeordnet, und die Gruppe steckt in einem Gehäuse aus vernickeltem Eisen 18. Eine Bleiplatte 14 der positiven Elektrode ist an eine Titan-Dichtungsplatte 20 punktgeschweißt, und eine Bleiplatte 12 der negativen Elektrode ist an die Unterseite des Gehäuses 18 punktgeschweißt. In das Gehäuse ist eine bestimmte Menge Elektrolytlösung eingespritzt, und die Batterie ist mit der Dichtungsplatte 20 über eine Dichtung 19 abgedichtet, um eine erfindungsgemäße zylindrische Lithium-Sekundärbatterie zu erhalten. Die Batterie hat einen Durchmesser von 14 mm und eine Höhe von 50 mm. Das Bezugssymbol 21 bezeichnet eine positive Elektrodenklemme der Batterie, und das Batteriegehäuse 18 dient als negative Elektrodenklemme. Hierbei ist die Elektrolytlösung eine nichtwässrige Elektrolytlösung, die durch Lösen von 1,5 Mol/l LiPF_6 in einem Lösungsmittelgemisch aus 25 Vol.-% Ethylencarbonat und 75 Vol.-% Ethylmethylcarbonat erhalten wurde.

Beispiel 9

Die erfindungsgemäße zylindrische Lithiumionen-Sekundärbatterie wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Teilchengröße der in die negative Elektrode einzumischenden Al_2O_3 -Teilchen auf 0,5 μm und die Zugabemenge für 90 Masseteile Graphit und 10 Masseteile Bindemittel auf 0,01, 5, 10, 20 und 30 Masseteile festgelegt wurde.

Beispiel 10

Die erfindungsgemäße zylindrische Lithiumionen-Sekundärbatterie wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Teilchengröße der in die negative Elektrode einzumischenden Al_2O_3 -Teilchen auf 0,5, 1,0, 10 und 20 μm und die Zugabemenge für 90 Masseteile Graphit und 10 Masseteile Bindemittel auf 5 Masseteile festgelegt wurde.

Vergleichsbeispiel 1

Die erfindungsgemäße knopfartige Lithium-Polymer-Sekundärbatterie wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in der positiven Polymerelektrolyt-Verbundelektrode keine Al_2O_3 -Teilchen enthalten waren.

Vergleichsbeispiel 2

Die erfindungsgemäße knopfartige Lithium-Polymer-Sekundärbatterie wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in der negativen Polymerelektrolyt-Verbundelektrode keine Al_2O_3 -Teilchen enthalten waren.

Vergleichsbeispiel 3

Die erfindungsgemäße zylindrische Lithiumionen-Sekundärbatterie wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in der negativen Elektrode keine Al_2O_3 -Teilchen enthalten waren.

Die Eigenschaften der Batterien in den Beispielen 1 bis 10 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 wurden ausgewertet. Die Ergebnisse sind in den Figuren 3 bis 6, 8 und 9 dargestellt.

In Fig. 3 sind die Strom-Kapazitäts-Kennlinien der in den Beispielen 1 und 4 und im Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen knopfartigen Lithium-Polymer-Sekundärbatterien als Entladekapazität in Abhängigkeit von der Entlade-Stromdichte dargestellt. Im Versuch wurde die Batterie in einem Spannungsbereich von 1,8 bis 3,3 V bei 20 °C mit einer konstanten Stromdichte von 0,5 mA/cm² geladen und mit einer Stromdichte von 0,5 bis 6,0 mA/cm² entladen. Es zeigte sich, dass die Batterie von Beispiel 1, bei der Al_2O_3 -Teilchen in die erfindungsgemäße positive Elektrode eingemischt waren, bei einer Entlade-Stromdichte ab 1 mA/cm² eine wesentlich höhere Entladekapazität als die Batterie von Vergleichsbeispiel 1 hatte. Die Batterie von Beispiel 4, bei der Al_2O_3 -Teilchen auch in die Gel-Polymerelektrolytschicht eingemischt waren, hatte eine noch bessere Entladekapazität als die Batterie von Beispiel 1.

In Fig. 4 sind die Strom-Kapazitäts-Kennlinien der in den Beispielen 5 bis 7 und im Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen knopfartigen Lithium-Polymer-Sekundärbatterien als Entladekapazität in Abhängigkeit von der Entlade-Stromdichte dargestellt.

Im Versuch wurde die Batterie in einem Spannungsbereich von 3,0 bis 4,2 V bei 20 °C mit einer konstanten Stromdichte von 0,5 mA/cm² geladen und mit einer Stromdichte von 0,5 bis 6,0 mA/cm² entladen. Es zeigte sich, dass die Batterie von Beispiel 5, bei der Al_2O_3 -Teilchen in die erfindungsgemäße negative Elektrode eingemischt waren, im Bereich hoher Entlade-Stromdichten eine höhere Entladekapazität als die Batterie von Vergleichsbeispiel 2 hatte. Die Batterie von Beispiel 6, bei der Al_2O_3 -Teilchen auch in die Gel-Polymerelektrolytschicht eingemischt waren, hatte eine noch bessere Entladekapazität als die Batterie von Beispiel 5. Außerdem wurde eine hohe Entladekapazität bei der Batterie von

Beispiel 7, bei der Al_2O_3 -Teilchen in die positive Elektrode, negative Elektrode und den Polymerelektrolyten eingemischt waren, registriert. Bei der Batterie von Vergleichsbeispiel 2 betrug die Kapazität bei einer Entlade-Stromdichte von $6,0 \text{ mA/cm}^2$ etwa 48 % des Wertes bei einer Entlade-Stromdichte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$, während bei der Batterie von Beispiel 6 eine hohe Kapazitätserhaltungsrate von 77 % erreicht wurde.

Fig. 5 ist ein Diagramm, das die Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zugabemenge von Al_2O_3 -Teilchen zeigt, die in die positive Elektrode der knopfartigen Lithium-Polymer-Sekundärbatterie unter Verwendung der in Beispiel 2 erhaltenen positiven Polymerelektrolyt-Verbundelektrode eingemischt wurden. Im Versuch wurde die Batterie bei 20°C mit einer Stromdichte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ geladen und mit einer Stromdichte von $3,0 \text{ mA/cm}^2$ entladen. Es zeigte sich, dass die Entladekapazität mit der Zugabe von Al_2O_3 -Teilchen zunahm und ihr Maximum $2,6 \text{ mAh}$ bei 5 Masse-% betrug. Bei einer Zugabe von 20 Masse-% oder mehr nahm die Entladekapazität gegenüber der Batterie ohne Zusatzstoff jedoch ab.

Fig. 6 ist ein Diagramm, das die Entladekapazität in Abhängigkeit von der Teilchengröße der Al_2O_3 -Teilchen zeigt, die in die positive Elektrode der knopfartigen Lithium-Polymer-Sekundärbatterie unter Verwendung der in Beispiel 3 erhaltenen positiven Polymerelektrolyt-Verbundelektrode eingemischt wurden. Im Versuch wurde die Batterie bei 20°C mit einer Stromdichte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ geladen und mit einer Stromdichte von $3,0 \text{ mA/cm}^2$ entladen. Es zeigte sich, dass die Entladekapazität mit abnehmender Teilchengröße zunahm und eine hohe Kapazität von über $2,0 \text{ mAh}$ bei einer Teilchengröße bis zu $10 \mu\text{m}$ erhalten wurde.

Die Messung der Röntgenbeugung der positiven und negativen Elektrode nach dem Laden und Entladen zeigte keinen Unterschied in den Al_2O_3 -Peaks. Es wird daher angenommen, dass Al_2O_3 in keinem Zusammenhang zum Laden und Entladen steht.

Fig. 8 zeigt die Entlade-Kurven im zehnten Zyklus der in Beispiel 8 und Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen Lithium-Sekundärbatterien. Im Versuch wurde die Batterie mit einem konstanten Strom von 100 mA geladen und mit einem Strom von 500 mA entladen, die Lade-Endspannung betrug $4,2 \text{ V}$ und die Entlade-Endspannung $3,0 \text{ V}$, und der Zyklostest wurde bei 20°C durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Batterie von Vergleichsbeispiel 3 eine Kapazität von 405 mAh hatte und dass die erfindungsgemäße Batterie in Beispiel 8, bei der Al_2O_3 -Teilchen in die negative Elektrode eingemischt waren, mit 430 mAh eine um 6 % höhere Kapazität hatte. Das ist darauf zurückzuführen, dass der Innenwiderstand der Batterie niedrig ist, der Spannungsabfall beim Entladen klein ist und eine hohe Spannung aufrechterhalten wird.

09.01.02

In Fig. 9 sind die Strom-Kapazitäts-Kennlinien der in Beispiel 8 und Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen Lithium-Sekundärbatterien als Entladekapazität in Abhängigkeit vom Entlade-Strom dargestellt. Im Versuch wurde die Batterie mit einer konstanten Stromstärke von 100 mA geladen und mit einer Stromstärke von 100, 250, 500 und 1000 mA entladen. Bei langsamer Entladung mit 100 mA nahm bei der Batterie von Beispiel 8, bei der Al_2O_3 -Teilchen in die negative Elektrode eingemischt waren, aufgrund der Verringerung der Menge aktiver Stoff die Kapazität gegenüber der Batterie von Vergleichsbeispiel 3 um 4 % ab, während sich bei schneller Entladung ab 250 mA die Kapazität verbesserte. Bei der Batterie von Vergleichsbeispiel 3 betrug die Kapazität beim Entladen mit 1000 mA etwa 83 % von der beim Entladen mit 100 mA, während bei der Batterie von Beispiel 8 eine hohe Kapazitätserhaltungsrate von 90 % beobachtet wurde.

Im Versuch wurde die Batterie von Beispiel 9 bei 20 °C bei 100 mA geladen und bei 500 mA entladen. Es zeigte sich, dass die Entladekapazität mit der Zugabe von Al_2O_3 -Teilchen zunahm und ihr Maximum 430 mAh bei 5 Masse-% lag. Bei einer Zugabe von 20 Masse-% oder mehr nahm die Entladekapazität durch die Zugabe jedoch ab. Das scheint daran zu liegen, dass Mengen feiner Keramikteilchen in der Elektrode vorhanden sind und die Elektrolytmenge als Ionenübergangsweg plötzlich verringert wird. Daher sollten die in die Elektrode einzumischenden feinen Keramikteilchen vorzugsweise maximal 20 Masse-% ausmachen, um eine Lithium-Sekundärbatterie mit hoher Kapazität zu erhalten.

Betrachtet man die Entladekapazität in Abhängigkeit von der Teilchengröße der Al_2O_3 -Teilchen, die in die negative Elektrode der in Beispiel 10 erhaltenen Lithium-Sekundärbatterie eingemischt waren, so verbesserte sich diese mit abnehmender Größe der eingemischten Al_2O_3 -Teilchen, und eine hohe Kapazität über 420 mAh wurde bei einer Teilchengröße bis zu 10 µm erzielt. Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der oberflächenporöse Teil der Keramikteilchen, insbesondere das Porenvolumen, eng mit dem Übergang von Lithiumionen verbunden ist, und eine effektive Ionendiffusion wird durch Verwendung von Keramikteilchen mit geringer Größe und großer Oberfläche erzielt.

Weder im geladenen noch im entladenen Zustand zeigte die Röntgenbeugungsanalyse der negativen Elektrode nach dem Laden und Entladen einen Unterschied in den Al_2O_3 -Peaks. Daher wird angenommen, dass Al_2O_3 keinen Zusammenhang mit der Okklusion und Freisetzung von Lithium hat.

Außerdem wurden die Zyklus-Kennlinien der Lithium-Sekundärbatterien von Beispiel 8 und Vergleichsbeispiel 3 untersucht. Der Batterietest wurde mit einer Entlade-Stromstärke

von 500 mA, einer oberen Endspannung von 4,2 V, einer unteren Endspannung von 3,0 V und einer Umgebungstemperatur von 20 °C durchgeführt. Die Ergebnisse der Entladekapazität nach 0, 100 und 500 Zyklen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	Ausgangskapazität (mAh)	Kapazität nach 100 Zyklen (mAh)	Kapazität nach 500 Zyklen (mAh)
Beispiel 8	430	414	404
Vergleichsbeispiel 3	405	376	365

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, war die Kapazität der Batterie des Vergleichsbeispiels 3 nach 100 Zyklen auf 93 % und nach 500 Zyklen auf 90 % der Ausgangskapazität gesunken, während die erfindungsgemäße Batterie von Beispiel 8 nach 500 Zyklen bei 94 % der Ausgangskapazität lag. Nach 500 Zyklen wurde die Batterie mit der negativen Elektrode von Beispiel 8, die Al_2O_3 enthielt, zerlegt und die negative Elektrode untersucht, und es zeigte sich, dass der negative Elektrodenkitt nicht so stark abgefallen war und eine höhere Festigkeit hatte als der der Elektrode von Vergleichsbeispiel 3 ohne Zusatzstoff.

Beispiel 11

Eine erfindungsgemäße Lithium-Polymer-Sekundärbatterie wurde unter Verwendung einer positiven Polymerelektrolyt-Verbundelektrode mit eingemischten Al_2O_3 -Teilchen hergestellt.

Fig. 10 ist eine Längsschnittansicht einer erfindungsgemäßen Lithium-Polymer-Sekundärbatterie. In der Zeichnung hat eine positive Elektrode 31 eine Schichtstruktur aus einer Schicht aktiver Stoff 31a der positiven Elektrode und einem Stromabnehmer 31b der positiven Elektrode. Eine negative Elektrode 32 hat eine ähnliche Schichtstruktur aus einer Schicht aktiver Stoff 32a der negativen Elektrode und einem Stromabnehmer 32b der negativen Elektrode. Ein Polymerelektrolyt 33 ist zwischen der positiven und der negativen Elektrode angeordnet und durch Heißschmelzen oder Gießen mit der positiven und negativen Elektrode verbunden.

Der Stromabnehmer 31b der positiven Elektrode ist ein gestanztes oder Lattenmetall, das aus Aluminiummetall oder einem mit Aluminium beschichteten leitfähigen Material besteht, auf dessen Oberfläche eine Mischung aus einem leitfähigen Kohlenstoffmaterial, wie etwa Acetylschwarz, Ketchen-Schwarz oder Kohlenstofffasern, und einem Bindemittel wie Polyvinylidenfluorid aufgetragen ist.

Der Stromabnehmer 32b der negativen Elektrode ist ein gestanztes oder Lattenmetall, das aus Nickelmetall oder einem mit Kupfer oder Nickel beschichteten leitfähigen Material besteht, auf dessen Oberfläche eine Mischung aus einem leitfähigen Kohlenstoffmaterial, wie etwa Acetylschwarz, Ketchen-Schwarz oder Kohlenstofffasern, und einem Bindemittel wie Polyvinylidenfluorid aufgetragen ist.

Um das leitfähige Kohlenstoffmaterial mit dem Stromabnehmer zu verbinden, wird beispielsweise Acetylschwarz in einer N-Methylpyrrolidon-Polyvinylidenfluorid-Lösung dispergiert, die direkt auf den Stromabnehmer aufgebracht wird, und anschließend wird das Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon getrocknet und entfernt.

Die aktive Stoffschicht 31a der positiven Elektrode und die aktive Stoffschicht 32a der negativen Elektrode werden durch Auftragen einer aus aktivem Stoff, leitfähigem Material und Polymerlösung bestehenden Paste auf eine Glassplatte und durch Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels hergestellt. Um die positive Elektrode 31 und die negative Elektrode 32 herzustellen, werden die aktive Stoffschicht 31a der positiven Elektrode, die aktive Stoffschicht 32a der negativen Elektrode und der Stromabnehmer 32b der negativen Elektrode durch Warmwalzen verschmolzen. Um die Schicht-Elektrode 34 herzustellen, wird der Polymerelektrolyt 33 mit der positiven Elektrode 31 und der negativen Elektrode 32 laminiert und durch Warmwalzen verschmolzen.

Die Schicht-Elektrode 34 wird in das Schichtpressstoff-Gehäuse eingesetzt, und über die Öffnung im Gehäuse wird eine Elektrolytlösung eingefüllt, die durch Auflösen von 1 Mol/l Lithiumphosphathexafluorid in einem Gemisch aus Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat in einem Volumenverhältnis von 1 : 3 erhalten wird. Nach dem Einfüllen der Lösung wird das Gehäuse-Innere luftleer gemacht und erwärmt, um die Schicht-Elektrode ausreichend mit der Elektrolytlösung zu durchtränken, das Gehäuse-Innere wird dann wieder auf Luftdruck gebracht und die Öffnung des Gehäuses durch Heißsiegeln abgedichtet, um die erfindungsgemäße organische Elektrolytbatterie zu erhalten.

Eine erfindungsgemäße Lithium-Polymer-Sekundärbatterie, die eine positive Polymerelektrolyt-Verbundelektrode mit eingemischten Al_2O_3 -Teilchen verwendet, wurde wie folgt hergestellt.

In 160 g Aceton werden 45 g Vinylidenfluorid-Propylenhexafluorid-Copolymer [nachstehend „P(VDF-HFP)“ (Propylenhexafluorid-Anteil 12 Masse-%)] gelöst, und es werden 45 g di-n-Butylphthalat (DBP) zugegeben, sodass ein Lösungsgemisch entsteht. Diese Lösung wird mit einer Dicke von 0,5 mm auf eine Glasplatte aufgetragen, das Aceton

wird getrocknet und entfernt, sodass eine Polymerelektrolyt-Folie von 40 mm x 70 mm mit einer Dicke von 0,08 mm erhalten wird.

Für die positive Elektrodenfolie werden 90 g P(VDF-HFP) in 1300 g Aceton gelöst und 1000 g Lithiumcobaltat, 60 g Acetylschwarz, 135 g DBP und 100 g Al_2O_3 -Teilchen mit einer Teilchengröße von 0,5 μm werden eingemischt. Die so hergestellte Paste wird mit einer Dicke von 0,9 mm auf eine Glassplatte aufgetragen, das Aceton wird getrocknet und entfernt, sodass eine Folie von 30 mm x 60 mm mit einer Dicke von 0,3 mm erhalten wird.

Für die negative Elektrodenfolie werden 45 g P(VDF-HFP) in 300 g Aceton gelöst und 260 g Kugelgraphit (hergestellt von Osaka Gas), der aus in Kohlenstoff und Graphit umgewandelten Kohlenstoff-Mesophasen-Kugeln besteht, 20 g Gasphasenwachstums-Kohlenstofffasern (VGCF von Osaka Gas), die in Graphit umgewandelt wurden, und 65 g DBP werden eingemischt. Die so hergestellte Paste wird mit einer Dicke von 1,2 mm auf eine Glassplatte aufgetragen, das Aceton wird getrocknet und entfernt, sodass eine Folie von 30 mm x 60 mm mit einer Dicke von 0,35 mm erhalten wird.

Das Gemisch aus leitfähigem Kohlenstoffmaterial und Bindemittel, das auf den Stromabnehmer aufzutragen ist, wird durch Dispergieren und Mischen von 30 g Acetylschwarz und N-Methylpyrrolidonlösung (12 Masse-%) von Polyvinylidenfluorid hergestellt. Dieses Gemisch wird mit einer Dicke von 0,06 mm auf ein Lattenmetall aus Aluminium und Kupfer aufgetragen und das N-Methylpyrrolidon wird bei einer Temperatur von mindestens 80 °C getrocknet und entfernt, um den Stromabnehmer zu erhalten.

Die Schichtstruktur aus der positiven Elektrodenfolie und dem Aluminium-Stromabnehmer wird mit Polytetrafluorethylen-Folie (PTFE, 0,05 mm dick) laminiert und durch Durchleiten zwischen zwei auf 150 °C erwärmte Walzen erwärmt und zusammengepresst, sodass eine Verschmelzung erfolgt. Das PTFE dient dazu zu verhindern, dass die aktive Stoffschicht an den Walzen haftet, wobei auch anderes Material, wie etwa Kupfer- oder Aluminiumfolie, verwendet werden kann.

In der gleichen Weise wird die negative Elektrode durch Verwendung der negativen Elektrodenfolie und des Kupfer-Stromabnehmers hergestellt.

Schließlich wird der Polymerelektrolyt mit der positiven und negativen Elektrode laminiert und mit zwei auf 120 °C erwärmten Walzen erwärmt und zusammengepresst, sodass eine Verschmelzung erfolgt und eine Verbundbatterie entsteht. Die integrierte Verbundbatterie wird in Diethylether getaucht, das DBP wird extrahiert und entfernt und in Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Zum Schluss wird in die integrierte Verbundbatterie eine Elektrolytlösung gefüllt, die durch Lösen von 1,5 Mol/l Lithiumphosphathexafluorid in einem Gemisch aus Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat in einem Volumenverhältnis von 1 : 3 erhalten wird. Nach dem Einfüllen der Lösung wird das Gehäuse-Innere luftleer gemacht und erwärmt, um die Schicht-Elektrode ausreichend mit der Elektrolytlösung zu durchtränken, das Gehäuse-Innere wird dann wieder auf Luftdruck gebracht und die Öffnung des Gehäuses durch Heißsiegeln abgedichtet, um die erfindungsgemäße Lithium-Polymer-Sekundärbatterie zu erhalten.

Beispiel 12

Eine erfindungsgemäße Lithium-Polymer-Sekundärbatterie wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Al_2O_3 -Teilchen mit einer Teilchengröße von 0,5 μm wie in Beispiel 11 im Polymerelektrolyten enthalten waren.

Der Polymerelektrolyt mit eingemischten Al_2O_3 -Teilchen wurde wie folgt hergestellt.

In 160 g Aceton werden 30 g Vinylidenfluorid-Propylenhexafluorid-Copolymer [nachstehend „P(VDF-HFP)“ (Propylenhexafluorid-Anteil 12 Masse-%)] gelöst, es werden 30 g di-n-Butylphthalat (DBP) zugegeben, und in dieses Lösungsgemisch werden Al_2O_3 -Teilchen mit einer Teilchengröße von 0,5 μm gegeben. Diese Lösung wird mit einer Dicke von 0,5 mm auf eine Glasplatte aufgetragen, das Aceton wird getrocknet und entfernt, um eine Polymerelektrolyt-Folie von 40 mm x 70 mm mit einer Dicke von 0,08 mm zu erhalten.

Vergleichsbeispiel 4

Die Lithium-Polymer-Sekundärbatterie dieses Vergleichsbeispiels wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, mit der Ausnahme, dass keine Al_2O_3 -Teilchen in der positiven Polymerelektrolyt-Verbundelektrode enthalten waren.

Die Kennlinien der in den Beispielen 11 und 12 und in Vergleichsbeispiel 4 erhaltenen Batterien wurden ausgewertet. Fig. 11 zeigt die Entladekapazität in Abhängigkeit von der auf der Abszissenachse aufgetragenen Entladegeschwindigkeit. Die Entlade-Endspannung betrug 3 V. Es zeigte sich, dass die Batterie von Beispiel 11, bei der Al_2O_3 -Teilchen in die erfindungsgemäße positive Elektrode eingemischt waren, bei hohen Entladegeschwindigkeiten eine wesentlich höhere Entladekapazität als die Batterie ohne Al_2O_3 -Teilchen im Vergleichsbeispiel hatte. Bei der Batterie von Beispiel 12, bei der Al_2O_3 -Teilchen auch in den Polymerelektrolyten eingemischt waren, war die Entladekapazität noch höher als bei der Batterie von Beispiel 11.

In den Ausführungsbeispielen wurde LiPF_6 als gelöster Stoff in der nichtwässrigen Elektrolytlösung verwendet, das jedoch durch andere Lithiumsalze wie LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, LiAsF_6 oder LiBF_4 ersetzt werden kann.

In den Ausführungsbeispielen wurden als Lösungsmittel für die nichtwässrige Elektrolytlösung ein Lösungsmittelgemisch aus Propylencarbonat und Ethylencarbonat und ein Lösungsmittelgemisch aus Ethylencarbonat und Ethylmethylecarbonat verwendet, aber es können auch andere organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische verwendet werden.

Als aktiver Stoff der positiven Elektrode wurden in den Ausführungsbeispielen V_6O_{13} und LiCoO_2 verwendet, die jedoch durch MnO_2 , $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,1$), LiNiO_2 , Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 0,5$) und andere Lithium-Übergangsmetallverbindungen ersetzt werden können.

Lithiummetall und Graphitpulver wurden in der negativen Elektrode der Ausführungsbeispiele verwendet, aber es können auch andere Kohlenstoffmaterialien und andere Metalloxid-, Metallnitrid- und Metallverbindungen verwendet werden.

In den Ausführungsbeispielen wurden als Keramikteilchen Al_2O_3 -Teilchen verwendet. Die gleichen Effekte wurden jedoch auch bei Verwendung von SiO_2 , ZrO_2 , MgO und Na_2O erhalten.

In den Ausführungsbeispielen wurden zwar Keramikteilchen verwendet, aber die Form der Teilchen ist nicht auf die Granulatform beschränkt und die gleichen Effekte wurden bei Faserkeramikteilchen mit einer großen spezifischen Oberfläche erhalten.

Erfindungsgemäß wurde durch Einmischen von Keramikteilchen in die positive und/oder negative Elektrode die Elektrodenkapazität besonders beim Schnellentladen erhöht. Durch Kombinieren der positiven und negativen Elektroden der Lithium-Batterie mit dem Elektrolyten wurde eine Lithium-Sekundärbatterie mit hoher Kapazität erhalten.

1. Lithium-Polymer-Sekundärbatterie mit einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode und einem Polymerelektrolyten, dadurch gekennzeichnet, dass sie außerdem Keramik, die keine Lade- und Entladereaktion der Batterie bewirkt, in mindestens einer der positiven Elektrode und negativen Elektrode enthält, wobei die Keramik körnig ist und die Teilchengröße maximal $10\text{ }\mu\text{m}$ beträgt, und dass der Gehalt dieser Keramik 0,01 bis 20 Masseteile in 100 Masseteilen aktiver Stoff beträgt.
2. Lithium-Polymer-Sekundärbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Keramik mindestens ein Stoff ist, der aus der aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO und Na_2O bestehenden Gruppe gewählt wurde.
3. Lithium-Polymer-Sekundärbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polymerelektrolyt in mindestens einer der positiven Elektrode und negativen Elektrode enthalten ist.
4. Lithium-Polymer-Sekundärbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerelektrolyt ein Gel-Polymerelektrolyt ist, der aus Polymer und einer organischen Elektrolytlösung, in der ein Lithiumsalz gelöst ist, besteht.
5. Lithium-Polymer-Sekundärbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Keramik in dem Polymerelektrolyten enthalten ist.
6. Lithium-Polymer-Sekundärbatterie nach Anspruch 1, die eine positive Elektrode und eine negative Elektrode zum Okkludieren und Freisetzen von Lithium und einen Polymerelektrolyten aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerelektrolyt ein Gel-Polymerelektrolyt ist, der Al_2O_3 -Teilchen mit einer Teilchengröße von maximal $10\text{ }\mu\text{m}$ und maximal 80 Masseteile nichtwässrige Elektrolytlösung enthält, und die negative Elektrode so mit diesem Gel-Polymerelektrolyten gemischt ist, dass die Al_2O_3 -Teilchen zu 0,01 bis 20 Masseteilen in 100 Masseteilen aktiver Stoff enthalten sind.
7. Lithium-Polymer-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie außerdem Keramik, die keine Lade- und Entladereaktion der Batterie bewirkt, in der negativen Elektrode enthält, wobei die Keramik körnig ist und die Teilchengröße maximal $10\text{ }\mu\text{m}$ beträgt, und dass der Gehalt dieser Keramik 0,01 bis 10 Masseteile in 100 Masseteilen aktiver Stoff beträgt.

998

0.865 092

Druckz

981042252

1/7

DRAWING

Fig 1

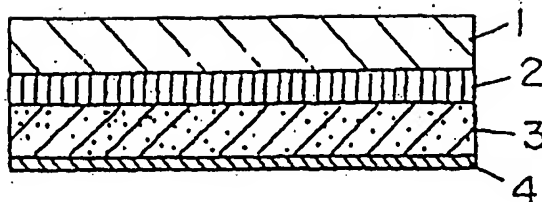
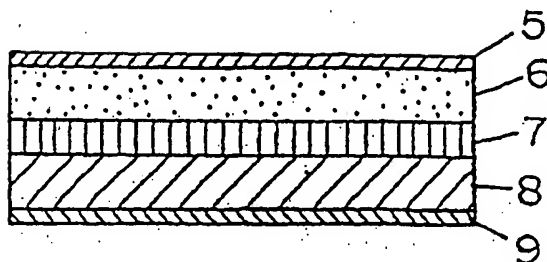


Fig 2



10.03.1998

98104P252

DRAWN

2/2

Fig 3

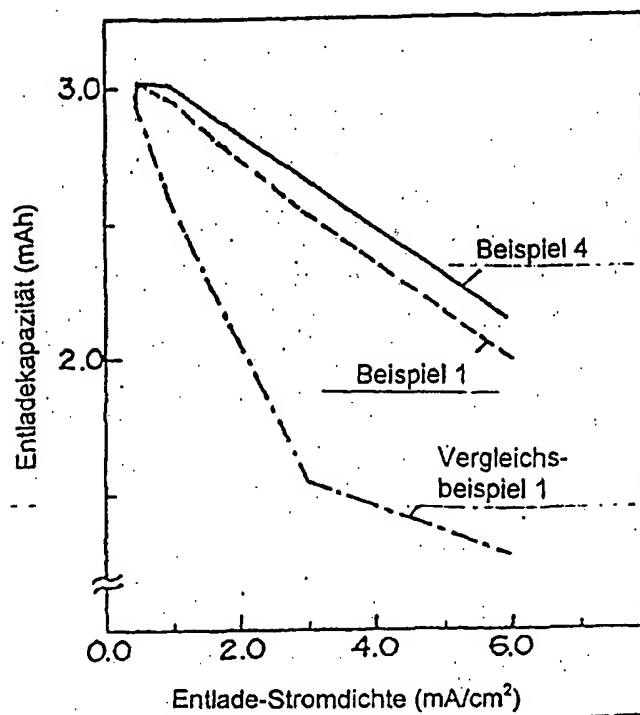


Fig 4

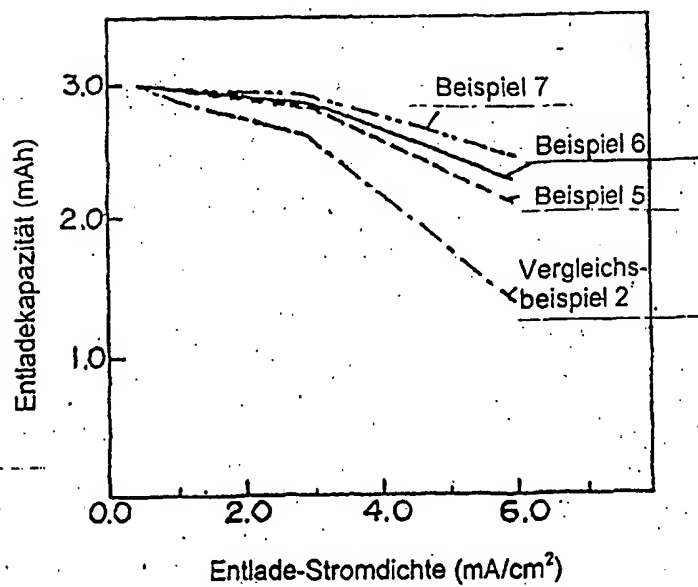


Fig 5

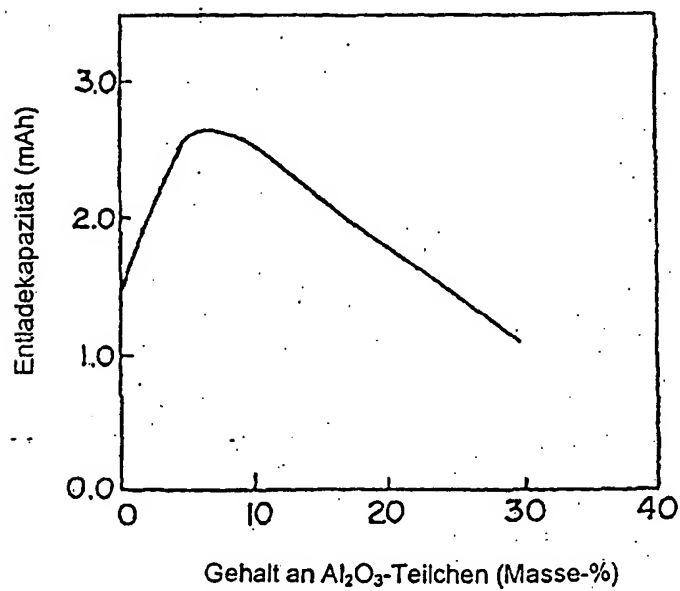
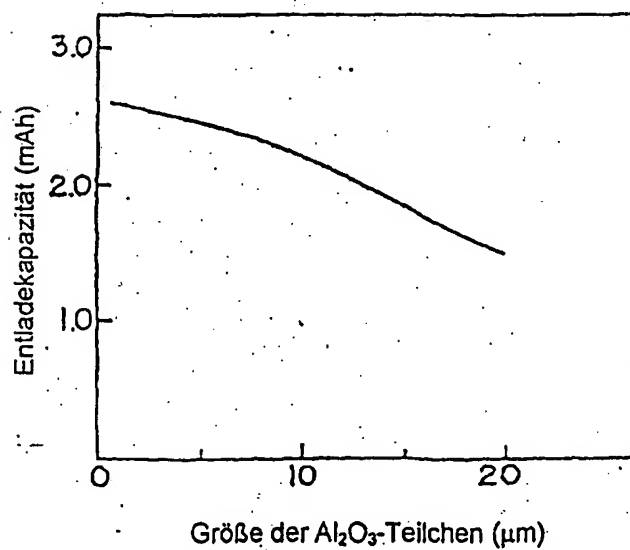


Fig 6



10-03-1998

981042252

DRAW 12

Fig 7

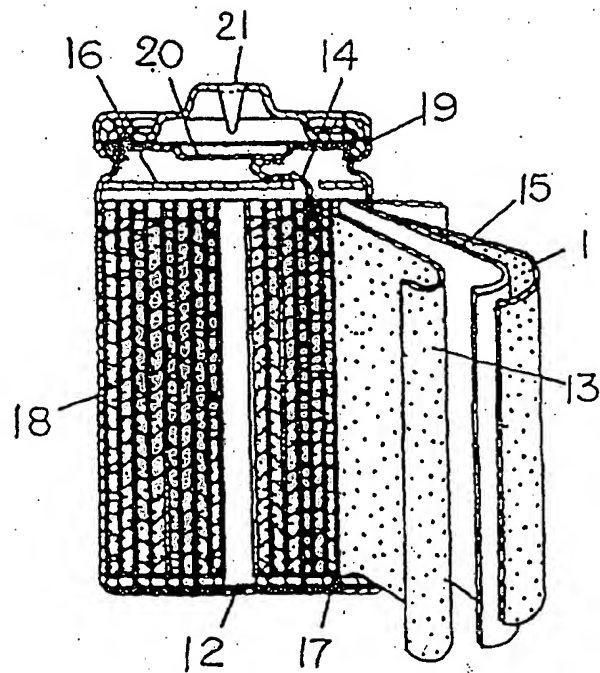


Fig 8

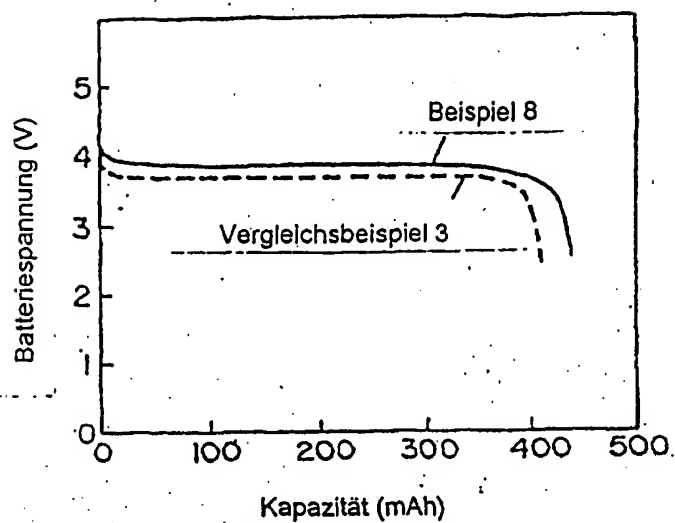
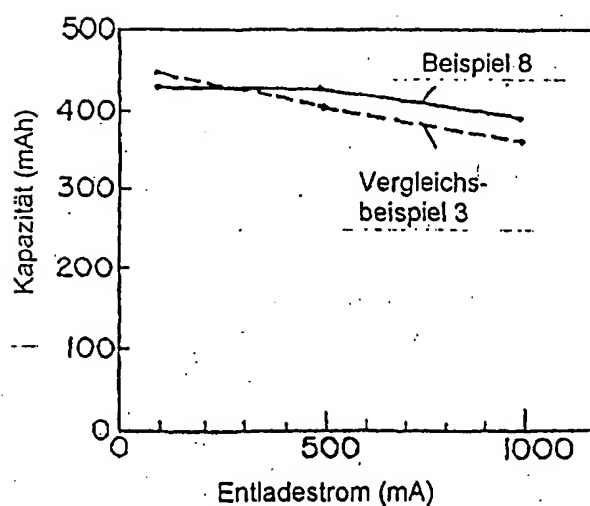


Fig 9



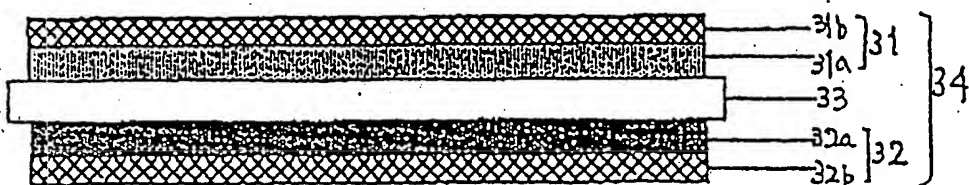
10-03-1998

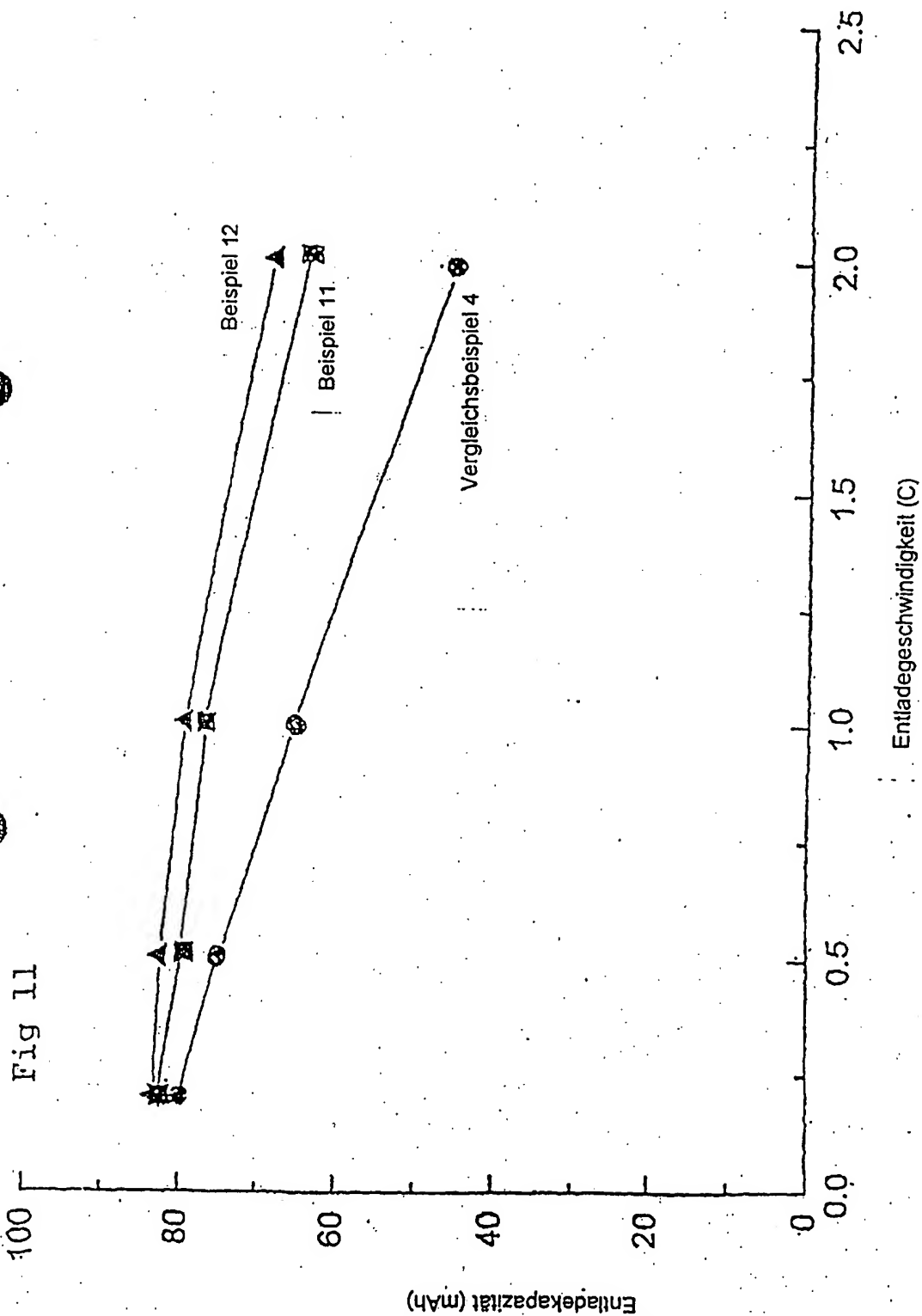
98-10-252

DRAWING

64 01003 001

Fig 10





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.